

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 22/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/29927 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Juni 1999 (17.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07643 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. November 1998 (26.11.98) (30) Prioritätsdaten: 197 54 108.9 5. Dezember 1997 (05.12.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÜPPER, Stefan [DE/DE]; Klotzstrasse 23, D-40721 Hilden (DE). SEIDEL, Reinhard [DE/DE]; Kölner Strasse 355, D-51515 Kürten (DE). CALAMINUS, Brigitte [DE/DE]; Hummelsterstrasse 22, D-40724 Hilden (DE). HIRSCH, Christina [DE/DE]; Peter-Krahe-Strasse 16, D-40599 Düsseldorf (DE). RUGIERI, Alf [AU/AU]; 6 Stallart Court, Watsonia, VIC 3087 (AU).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, UZ, VN, YU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: CHROMIUM-FREE CORROSION PROTECTION AGENT AND METHOD FOR PROVIDING CORROSION PROTECTION (54) Bezeichnung: CHROMFREIES KORROSIONSSCHUTZMITTEL UND KORROSIONSSCHUTZVERFAHREN (57) Abstract <p>The invention relates to a chromium-free aqueous corrosion protection agent for treating galvanised or alloy galvanised steel surfaces or aluminium surfaces. Said agent contains the following essential constituents: a) 0.5 to 10 g/l hexafluoro-anions of titanium (IV) and/or zircon (IV), b) 5 to 15 g/l vanadium ions, c) 0.5 to 2 g/l transition metal ions, preferably Mn, Fe, Co, d) 30 to 150 g/l phosphoric acid and/or phosphonic acid. The inventive corrosion protection agent preferably also contains an organic film former, especially with a polyacrylate base; and a conductivity pigment. The agent is particularly suitable for treating metal strips in order to protect them against corrosion, with or without subsequent painting, and is preferably applied in such a way as to produce a dry layer coating of 0.5 to 5 g/m² on the surface.</p> (57) Zusammenfassung <p>Chromfreies wässriges Korrosionsschutzmittel zur Behandlung von Oberflächen aus verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl sowie aus Aluminium. Es enthält als wesentliche Komponenten a) 0.5 bis 10 g/l Hexafluoro-Anionen von Titan (IV) und/oder Zirkon (IV), b) 5 bis 15 g/l Vanadiumionen, c) 0.5 bis 2 g/l Übergangsmetallionen, vorzugsweise Mn, Fe, Co, d) 30 bis 150 g/l Phosphorsäure und/oder Phosphonsäure. Vorzugsweise enthält das Korrosionsschutzmittel zusätzlich einen organischen Filmbildner, insbesondere auf Polyacrylat-Basis. Weiterhin enthält das Korrosionsschutzmittel vorzugsweise ein Leitfähigkeitspigment. Es ist insbesondere zur Korrosionsschutzbehandlung von Metallbändern, mit oder ohne nachfolgende Lackierung, geeignet und wird vorzugsweise so appliziert, daß man auf der Oberfläche eine Trockenschichtauflage von 0.5 bis 5 g/m² erzeugt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

"Chromfreies Korrosionsschutzmittel und Korrosionsschutzverfahren"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein chromfreies Korrosionsschutzmittel und ein Korrosionsschutzverfahren zur Behandlung von Oberflächen aus schmelztauchverzinktem oder elektrolytisch verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl oder aus Aluminium und seinen Legierungen. Es ist insbesondere geeignet zur Oberflächenbehandlung in Bandanlagen.

Als Maßnahme zum temporären Korrosionsschutz werden beispielsweise verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlbänder entweder einfach nur eingeölt oder bei zu erwartenden höheren Korrosionsbeanspruchungen phosphatiert oder chromatiert. Bei besonders hohen korrosiven Beanspruchungen wie zum Beispiel Schiffstransport in salzhaltiger Seeatmosphäre oder Lagerung in tropischer Umgebung sind diese Maßnahmen jedoch nicht ausreichend. Die beste im Stand der Technik bekannte temporäre Korrosionsschutzmaßnahme ist eine Chromatierung, bei der die Metalloberflächen mit einer Chrom(III)- und/oder Chrom(VI)-haltigen Schicht mit einer Schichtauflage von in der Regel etwa 5 bis etwa 15 mg/m² Chrom überzogen werden. Wegen der bekannten toxikologischen Probleme von Chromverbindungen ist dieses Verfahren unter den Aspekten des Arbeitsschutzes, der Ökologie und der erforderlichen Entsorgung nachteilig und aufwendig. Eine Phosphatierung als alternative Maßnahme zum temporären Korrosionsschutz kann das Aussehen der Metalloberflächen in unerwünschter Weise verändern. Außerdem ist eine Phosphatierung anlagentechnisch aufwendig, da sie je nach Substratmaterial eine zusätzliche Aktivierungsstufe und in der Regel nach der Phosphatierung eine Passivierungsstufe erfordert. Dabei erfolgt die Passivierung häufig mit chromhaltigen Behandlungslösungen, wodurch sich die vorstehend genannten Nachteile der Anwendung chromhaltiger Behandlungslösungen auch hier ergeben.

In der Automobil- und Haushaltsgeräteindustrie werden in zunehmendem Maße Metallbänder verarbeitet, die bereits beim Hersteller der Bänder mit einer Korrosionsschutzschicht versehen sind. Derartige Materialien sind beispielsweise unter dem Namen Durasteel^R, Bonazinc^R und Durazinc^R bekannt. Sie tragen eine dünne organische Beschichtung über einer Konversionsschicht, beispielsweise einer Chromatier- oder Phosphatierschicht. Die organische Beschichtung besteht aus Polymersystemen wie beispielsweise Epoxy- oder Polyurethanharzen, Polyamiden und Polyacrylaten. Feste Additive wie Kieselsäuren, Zinkstaub und Ruß verbessern den Korrosionsschutz und erlauben es aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit, die mit Schichten einer Dicke von etwa 0,3 bis etwa 5 µm überzogenen Metallteile elektrisch zu schweißen und elektrolytisch zu lackieren. Die Beschichtung der Substratmaterialien erfolgt in der Regel in einem anlagentechnisch aufwendigen Zweistufenprozeß, bei dem zuerst die anorganische Konversionsschicht erzeugt und anschließend in einer zweiten Behandlungsstufe der organische Polymerfilm aufgebracht werden.

Im Stand der Technik sind bereits Versuche bekannt, einstufige Beschichtungsverfahren einzusetzen, bei denen die anorganische Konversionsbehandlung und die Beschichtung mit einem organischen Polymerfilm mit einer einzigen Behandlungslösung erfolgt. Beispielsweise beschreibt die US-A-5 344 504 ein Beschichtungsverfahren für verzinkten Stahl, bei dem das Substrat mit einer Behandlungslösung mit folgender Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird: 0,1 bis 10 g/l einer Tetra- bzw. Hexafluorosaure von Bor, Silicium, Titan und Zirkon oder Flußsäure, etwa 0,015 bis etwa 6 g/l Kationen von Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Strontium oder Zink und fakultativ bis zu etwa 3 g/l eines Polymers ausgewählt aus Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Estern. Der pH-Wert dieser Behandlungslösung liegt im Bereich von etwa 4 bis etwa 5.

Die WO 95/14117 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zum Behandeln von Oberflächen aus Zink oder Aluminium oder deren Legierungen. Hierbei werden die Oberflächen mit einer Behandlungslösung mit einem pH-Wert unterhalb von 3 in Berührung gebracht, die einen Komplex zwischen einem Metalloxoion und einem Heteroion enthält. Dabei ist das Metalloxoion ausgewählt aus Molybdat, Wolframat

und Vanadat. Das Heteroion ist ausgewählt aus Phosphor, Aluminium, Silicium, Mangan, Magnesium, Zirkon, Titan, Zinn, Cer und Nickel. Weiterhin enthält die Behandlungslösung einen organischen Filmbildner, der mit den übrigen Komponenten der Lösung kompatibel ist. Als Filmbildner kommen beispielsweise Polyacrylate wie insbesondere Polymere von Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Hydroxyethylacrylat und Glycerinpropoxytriacyrat in Betracht.

Die EP-A-694 593 empfiehlt die Behandlung der Metalloberflächen mit einer Behandlungslösung, die folgende Komponenten enthält: ein organisches Polymer oder Copolymer, bei dem 0,5 bis 8 % der Monomere Gruppen tragen, die mit Metallionen Verbindungen bilden können, komplexe Kationen oder Anionen von Aluminium, Calcium, Cer, Cobalt, Molybdän, Silicium, Vanadium, Zirkon, Titan, dreiwertiges Chrom und Zink, ein Oxidationsmittel wie Salpetersäure, Perchlorsäure oder Wasserstoffperoxid und eine Säure wie beispielsweise Oxalsäure, Essigsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure.

Die WO 95/04169 lehrt die Behandlung von Metalloberflächen mit einer Behandlungslösung, die mindestens folgende Komponenten enthält: Fluorokomplexe von Titan, Zirkon, Hafnium, Silicium, Aluminium und Bor, Metallionen ausgewählt aus Cobalt, Magnesium, Mangan, Zink, Nickel, Zinn, Kupfer, Zirkon, Eisen und Strontium, Phosphate oder Phosphonate sowie wasserlösliche oder wasserdispergierbare organische Filmbildner.

Die EP-A-792 922 beschreibt eine chromfreie korrosionsinhibierende Beschichtungszusammensetzung, die ein filmbildendes organisches Polymer sowie (i) ein Salz ausgewählt aus Estern von seltenen Erdmetallen, Alkali- oder Erdalkalivanadat und weiterhin (ii) ein Boratsalz eines Erdalkalimetalls enthält. Als bevorzugte Polymere werden beispielsweise Epoxide einschließlich Polyimid-basierte Epoxide, Polyurethane, acrylische Polymere und Alkyd-basierte Systeme genannt. Diese Beschichtungszusammensetzung muß also außer dem organischen Filmbildner zumindest ein Borat und eine weitere Komponente enthalten, die ein Vanadat sein kann.

Trotz des Standes der Technik besteht weiterhin Bedarf an verbesserten Beschichtungsverfahren für Metalloberflächen, bei denen zumindest eine anorganische Passivierschicht und vorzugsweise im gleichen Behandlungsschritt zusätzlich eine organische Polymerschicht auf die Metalloberflächen aufgebracht werden. Die Beschichtung soll das Ausstanzen und Umformen von Bauteilen aus den beschichteten Metallbändern erleichtern. Weiterhin sollen die Schichten, die nach dem Zusammenbau der Produkte, beispielsweise Fahrzeugkarosserien oder Haushaltsgeräte, üblichen Behandlungsschritte wie beispielsweise Reinigen unbeschadet überstehen und direkt überlackierbar sein. Die Schichten sollen jedoch auch ohne Lackierung einen ausreichenden Korrosionsschutz bewirken, so daß sie als Passivierung dienen können. Aus Gründen des Umwelt- und Arbeitsschutzes soll das Behandlungsverfahren ohne Einsatz von Chromverbindungen und möglichst auch unter Ausschluß von organischen Lösungsmitteln durchführbar sein.

Die Erfindung betrifft ein chromfreies Korrosionsschutzmittel, enthaltend Wasser und

- a) 0,5 bis 10 g/l Hexafluoro-Anionen von Titan(IV) und/oder Zirkon(IV),
- b) 5 bis 15 g/l Vanadiumionen,
- c) 0,5 bis 2 g/l Übergangsmetallionen
- d) 30 bis 150 g/l Phosphorsäure und/oder Phosphonsäure sowie
- e) fakultativ weitere Wirk- oder Hilfsstoffe.

Vorzugsweise sind die Übergangsmetallionen ausgewählt aus Manganionen der Oxidationsstufe 2 bis 7, Eisenionen und Cobaltionen.

Bevorzugte Konzentrationsbereiche der Komponenten a) bis c) sind:

- a) 1 bis 3 g/l Hexafluoro-Anionen von Titan(IV) und/oder Zirkon(IV),
- b) 6 bis 10 g/l Vanadiumionen und
- c) 0,6 bis 1,2 g/l Übergangsmetallionen.

Der pH-Wert des Korrosionsschutzmittels liegt im Bereich von 0,5 bis 2,5, vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 2,1 und insbesondere im Bereich von 1,4 bis 2,0. Ein derartiges Mittel löst die Metalloberflächen an, so daß ein eingearbeitetes Behandlungsbad zusätzlich Kationen enthalten kann, die aus den behandelten Substraten stammen. Beispiele hierfür sind Zink und Aluminium sowie gegebenenfalls weitere Legierungskomponenten wie beispielsweise Eisen, Nickel und Kupfer.

Dem Fachmann ist geläufig, daß die vorstehend genannten Komponenten Reaktionen miteinander eingehen können und daß sie in der Behandlungslösung in der Form vorliegen, die unter den genannten Bedingungen für den pH-Wert stabil sind. Beispielsweise werden die Hexafluoroanionen teilweise in Form der freien Säuren vorliegen. Die Vanadiumionen werden größtenteils als VO_2^+ -Kationen vorliegen, können jedoch auch teilweise zu Polykationen kondensiert sein.

Zusätzlich kann das Korrosionsschutzmittel weitere Hilfs- oder Wirkstoffe enthalten. Beispielsweise kann es als weiteren Wirkstoff zusätzlich etwa 0,5 bis etwa 10 g/l, insbesondere etwa 1 bis etwa 5 g/l nicht komplexgebundene Fluoridionen enthalten. Diese können als Flußsäure oder als lösliches Fluorid wie beispielsweise Alkalimetall- oder Ammoniumfluorid eingesetzt werden. Unabhängig von der eingesetzten Verbindung werden die Fluorid-Ionen bei dem pH-Wert des Korrosionsschutzmittels zum größten Teil als undissoziierte Flußsäure vorliegen.

Weiterhin kann das Korrosionsschutzmittel als weiteren Wirkstoff zusätzlich etwa 1 bis etwa 30 g/l, insbesondere etwa 10 bis etwa 25 g/l eines Leitfähigkeitspigments enthalten. Hierdurch werden die elektrische Schweißbarkeit und die elektrolytische Lackierbarkeit der mit dem Korrosionsschutzmittel behandelten Substrate verbessert. Als Leitfähigkeitspigment kommen beispielsweise in Betracht: Ruß, Graphit, Molybdensulfid, mit Zinn oder Antimon dotiertes Bariumsulfat sowie Eisenphosphid. Eisenphosphid (Ferrophos, Fe_2P) ist besonders bevorzugt. Es wird vorzugsweise in Mengen von etwa 20 g/l verwendet.

Weiterhin kann das Korrosionsschutzmittel als weiteren Wirkstoff zusätzlich etwa 0,5 bis etwa 50 g/l Polyethylenwachs enthalten. Die Wachsanteile machen die Beschichtung gleitfähig und verbessern so das Umformverhalten der mit dem Korrosionsschutzmittel behandelten Substrate. Hierdurch ist es bei Umformprozessen nicht erforderlich, auf die Oberflächen Umformöle aufzubringen.

Vorzugsweise enthält das Korrosionsschutzmittel zusätzlich etwa 15 bis etwa 200 g/l, insbesondere etwa 50 bis etwa 150 g/l eines organischen Filmbildners. Hierdurch bildet sich bei der Verwendung des Korrosionsschutzmittels eine gemischte anorganisch/organische Beschichtung auf den behandelten Metalloberflächen aus, die neben der Korrosionsschutzfunktion auch die Wirkung eines Primers hat. Die vorbehandelten Metallteile können somit direkt überlackiert werden. Unabhängig hiervon bewirkt der organische Filmbildner, daß bei nachfolgenden Reinigungsprozessen keine Bestandteile der durch die Einwirkung des Korrosionsschutzmittels gebildeten Korrosionsschutzschicht herausgelöst werden. In Verbindung mit dem Polyethylenwachs verbessert der organische Filmbildner das Umformverhalten weiter.

Der organische Filmbildner kann beispielsweise ausgewählt sein aus Epoxidharzen, Polyurethanharzen und Polymeren oder Copolymeren von Styrol, Butadien, Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure sowie den Estern dieser Säuren oder aus Vorläufern dieser Polymere. Dabei sind Filmbildner bevorzugt, die bei einer Temperatur unterhalb 180 °C und insbesondere unterhalb 170 °C vernetzen. Die organischen Filmbildner können in dem Korrosionsschutzmittel gelöst oder dispergiert sein. Ein Beispiel hierfür ist eine wäßrige Mischung von Natriumpolyacrylat und Polyacrylsäure, die mit einem Feststoffgehalt von 51 Gew.-% kommerziell erhältlich ist und einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 3 aufweist. Bevorzugt sind Filmbildner auf der Basis Acrylsäure und/oder Methacrylsäure sowie deren Estern mit Alkoholen mit 1 bis etwa 6 C-Atomen. Vorzugsweise weisen diese Polymere oder Copolymere eine Glasübergangstemperatur im Bereich von 20 bis 25 °C auf.

Weiterhin kann der organische Filmbildner ein Epoxidharz darstellen, das einkomponentig mit integriertem Härter oder zweikomponentig mit getrenntem Härter formulierbar ist. Vorzugsweise wählt man hierfür wasserverdünnbare Systeme. Als Härter für die Epoxidharze sind insbesondere Amine oder Polyamine geeignet. Die Epoxidharze kommen in der Regel als wäßrige Dispersionen mit Harzgehalten im Bereich zwischen etwa 50 und etwa 60 % in den Handel. In der Regel enthalten diese Dispersionen geringe Mengen organischer Lösungsmittel wie beispielsweise Isopropanol oder Methoxypropanol. Weiterhin enthalten sie in der Regel einen Emulgator, der auch direkt an das Epoxidharz ankondensiert sein kann. Setzt man im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Zweikomponenten-Epoxidharz-Systeme ein, kann man die Epoxidharz-Dispersion vermischt mit den anorganischen Korrosionsschutzkomponenten einerseits und die Härterkomponente andererseits in zwei getrennten Gebinden lagern und zum Anwendungsort transportieren. Die beiden Komponenten werden dann erst kurz vor der Anwendung miteinander vermischt. Eine Alternative zu solchen Zweikomponenten-Formulierungen bilden einkomponentige Epoxidharzsysteme, die einen integrierten Härter enthalten. Der integrierte Härter kann beispielsweise ein Aminaddukt sein, das erst bei Erhitzen das freie Amin abspaltet und hierdurch den Härtungsprozeß einleitet.

Als weiteren Wirk- oder Hilfsstoff kann das Korrosionsschutzmittel etwa 0,5 bis etwa 2 Gew.-% eines Haftvermittlers auf Silan-Basis enthalten. Beispiele hierfür sind Aminopropyltriethoxysilan und Glycidoxypropyltrimethoxysilan.

Weiterhin enthält das Korrosionsschutzmittel vorzugsweise 2 bis 8 g/l Zinkionen.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von Oberflächen von verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder seinen Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen für eine Zeitdauer im Bereich von 2 bis 60 Sekunden mit einem vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel in Kontakt bringt und anschließend mit oder ohne

Zwischenspülung mit Wasser bei einer Substrattemperatur („Peak Metal Temperature“) im Bereich von 50 bis 180 °C trocknet.

Das Verfahren kann also zum einen auf verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl eingesetzt werden. Dabei kann der Stahl elektrolytisch oder im Schmelztauchverfahren mit Zink oder einer Zinklegierung beschichtet worden sein. Als Zinklegierungen kommen insbesondere Zink/Nickel-, Zink/Eisen- und Zink/Aluminiumlegierungen in Betracht. Zum anderen eignet sich das Verfahren zur Behandlung von Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen. Im Automobilbau und Haushaltsgerätebereich werden in der Regel nicht Reinaluminium, sondern Aluminiumlegierungen eingesetzt. Die wichtigsten Legierungskomponenten sind Zink, Magnesium, Silicium und Kupfer.

Das Verfahren eignet sich zum einen als Vorbehandlung vor einer Lackierung. Es kann jedoch auch zum Korrosionsschutz von Metallteilen eingesetzt werden, die keiner nachfolgenden Lackierung unterzogen werden. Durch das Verfahren wird auf der Metalloberfläche eine Passivierungsschicht erzeugt, die das Grundmetall auch ohne eine zusätzliche Lackschicht vor Korrosion schützt.

Besonders ist das Verfahren zur Behandlung von Metallbändern in Bandanlagen geeignet. Die Einwirkungszeiten des Behandlungsmittels bis zum Beginn der Trocknung liegen dann im Bereich von wenigen Sekunden, beispielsweise zwischen etwa 1 und etwa 20 und insbesondere zwischen etwa 4 und etwa 12 Sekunden. Der Auftrag des Korrosionsschutzmittels auf die Metalloberflächen kann auf unterschiedliche, im Stand der Technik bekannte Arten erfolgen. Beispielsweise kann das Korrosionsschutzmittel auf die Metalloberflächen aufgespritzt oder können die Oberflächen durch Eintauchen in das Behandlungsmittel benetzt werden. In beiden Fällen ist es vorzuziehen, überschüssige Behandlungslösung auf eine vorbestimmte Naßfilmauflage, die zur erwünschten Trockenschichtauflage von etwa 0,5 bis etwa 5 g/m² und insbesondere von etwa 0,8 bis etwa 3 g/m² führt, einzustellen. Vorzugsweise trägt man das Korrosionsschutzmittel auf die Metallbänder mit Auftragswalzen, wie sie beispielsweise als Chemcoater bekannt sind, auf. Hierbei läßt sich die erwünschte

Naßfilmdicke direkt einstellen. In allen Fällen verbleibt das Korrosionsschutzmittel mit der erwünschten Naßfilmdicke auf dem Band und wird ohne Zwischenspülung eingetrocknet. Das Eintrocknen erfolgt in vorbeheizten Öfen, durch Erwärmung mittels Induktion oder durch Einwirkung von Infrarotstrahlen derart, daß das Substrat eine Temperatur („Peak Metal Temperature“) im Bereich von etwa 50 bis etwa 180 °C und insbesondere im Bereich von etwa 100 bis etwa 170 °C annimmt. Hierbei härtet ein fakultativ eingesetzter organischer Filmbildner aus.

Erfolgt die erfindungsgemäße Behandlung unmittelbar nach einer elektrolytischen Verzinkung oder einer Schmelztauchverzinkung der Stahlbänder, so können die Bänder ohne vorherige Reinigung mit der erfindungsgemäßen Behandlungslösung in Kontakt gebracht werden. Wurden die zu behandelnden Metallbänder vor der erfindungsgemäßen Beschichtung jedoch gelagert und/oder transportiert, so sind sie in der Regel mit Korrosionsschutzölen versehen oder zumindest so weitgehend verschmutzt, daß eine Reinigung vor der erfindungsgemäßen Behandlung erforderlich ist. Dies kann mit im Stand der Technik gebräuchlichen schwach bis stark alkalischen Reinigern, bei Aluminium und seinen Legierungen auch mit sauren Reinigern erfolgen.

Ausführungsbeispiele

Die Tabellen 1 und 2 enthalten beispielhafte erfindungsgemäße Korrosionsschutzmittel. Sie wurden hergestellt, indem die einzelnen Komponenten in der genannten Reihenfolge bei Raumtemperatur zusammen gemischt wurden. Der pH-Wert wurde erforderlichenfalls mit zusätzlicher Phosphorsäure eingestellt. Als Substrat wurden Bleche aus schmelztauchverzinkten und aus elektrolytisch verzinktem Stahl verwendet. Diese wurden vor der Behandlung mit dem Korrosionsschutzmittel mit einem handelsüblichen stark alkalischen Reiniger gereinigt. Der Auftrag auf die Metalloberflächen erfolgte mit einer Lackschleuder bei 550 Umdrehungen/Minute. Die Einwirkdauer bis zum Beginn der Trocknung betrug 15 Sekunden. Das Trocknen/Einbrennen der Beschichtung erfolgte bei einer Substrattemperatur („Peak Metal Temperature“) von 100 °C. Hierzu wurden

die beschichteten Probebleche für 20 Sekunden in einen auf 300 °C aufgeheizten Umlufttrockenschrank gelegt.

Die behandelten Probebleche wurden teilweise ohne weitere Lackierung einem Salzsprühtest nach DIN 5002155 unterzogen. Nach 48 Stunden Prüfdauer wurde die Korrosion an jeweils 3 gleichbehandelten Probeblechen visuell begutachtet. Bleche ohne Korrosion erhielten die Note 0, Bleche mit mehr als 50 % Korrosion die Note 5. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Ein Korrosionsgrad ≤ 3 wird als akzeptabel angesehen.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Korrosionsschutzmittel (Gewichtsteile)

Beisp. Nr.	Vollentsalz- tes Wasser	ZnO	H ₃ PO ₄ (75 %ig)	H ₂ MF ₆	HF (40 %ig)	NaVO ₃ (90 %ig)	CoSO ₄ x 7 H ₂ O	Filmbild- ner ¹⁾	pH
1	83,1	0,5	9,33	H ₂ TiF ₆ (50 %ig) 0,8	0,44	2,2	3,63	-	1,2
2	83,29	-	9,33	H ₂ ZrF ₆ (45 %ig) 1,11	0,44	2,2	3,63	-	1,1
3	82,79	0,5	9,33	H ₂ ZrF ₆ (45 %ig) 1,11	0,44	2,2	3,63	-	1,2
4	61,04	0,5	9,33	H ₂ ZrF ₆ (45 %ig) 1,11	0,44	2,2	3,63	21,75 ²⁾	1,9
5	61,35	0,5	9,33	H ₂ ZrF ₆ (45 %ig) 0,8	0,44	2,2	3,63	21,75 ²⁾	1,6
6	82,79	0,5	9,33	H ₂ ZrF ₆ (45 %ig) 1,11	0,44	2,2	3,63	-	1,2
7	52,14	0,45	8,4	H ₂ TiF ₆ (50 %ig) 0,72	0,4	2	3,27	32,62	1,2
8	42,98	0,4	7,46	H ₂ TiF ₆ (50 %ig) 0,64	0,35	1,76	2,9	43,5	1,2
9	63,01	0,45	8,4	H ₂ TiF ₆ (50 %ig) 0,72	0,4	2	3,27	21,75 ²⁾	1,1
10	64,74	0,4	7,46	H ₂ TiF ₆ (50 %ig) 0,64	0,35	1,76	2,9	21,75 ²⁾	1,2
11	55,75	0,5	9,33	H ₂ TiF ₆ (50 %ig) 0,4	0,44	2,2	3,63	21,75 ²⁾	2
zusätzlich: 1 Gew.-Teil Aminopropyltriethoxysilan									

1) Wäßrige Dispersion eines Copolymers von Estern von Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen mit Acrylsäure und Methacrylsäure, 46 % Feststoff

2) entspricht 10 Gew.-Teile Feststoff bezogen auf Gesamtformulierung

Tabelle 2: Zusammensetzung weiterer Korrosionsschutzmittel (Gewichtsteile)

Beisp. Nr.	Vollentsalz- tes Wasser	ZnO	H ₃ PO ₄ (75 %ig)	H ₂ TiF ₆ (50 %ig)	HF (40 %ig)	NaVO ₃ (90 %ig)	Metallsalz	pH
12	84,81	0,5	9,33	0,8	0,44	2,2	MnCO ₃ 1,92	1,5
13	85,15	0,5	9,33	0,8	0,44	2,2	KMnO ₄ 1,58	1,4
14	84,36	0,5	9,33	0,8	0,44	2,2	KMnO ₄ 2,37	1,4
15	82,56	0,5	9,33	0,8	0,44	2,2	FeSO ₄ x 7 H ₂ O 4,17	1,2

Tabelle 3: Korrosionsschutzwirkung (Korrosionsgrad nach 48 Stunden Salzsprüh-test)

Lösung aus Beisp.-Nr.	Substrat ¹⁾	Korrosionsgrad (3 Bleche)		
1	HDG	1	1	1
2	HDG	0	1	0
3	HDG	0	0	0
6	HDG	1	1	0
12	HDG	3	3	3
13	HDG	1	0	0
14	HDG	1	0	0
15	HDG	1	1	1
6	ZE	1	0	0
1	ZE	0	0	0
4	ZE	0	0	0
5	ZE	0	0	0
7	ZE	0	0	0
8	ZE	0	0	0
9	ZE	0	0	0
10	ZE	0	1	1
11	ZE	0	0	0

1) HDG = Schmelztauchverzinkter Stahl

ZE = Elektrolytisch verzinkter Stahl

Patentansprüche

1. Chromfreies Korrosionsschutzmittel, enthaltend Wasser und
 - a) 0,5 bis 10 g/l Hexafluoro-Anionen von Titan(IV) und/oder Zirkon(IV),
 - b) 5 bis 15 g/l Vanadiumionen,
 - c) 0,5 bis 2 g/l Übergangsmetallionen
 - d) 30 bis 150 g/l Phosphorsäure und/oder Phosphonsäure sowie
 - e) fakultativ weitere Wirk- oder Hilfsstoffe
2. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallionen ausgewählt sind aus Manganionen der Oxidationsstufe 2 bis 7, Eisenionen und Cobaltionen.
3. Korrosionsschutzmittel nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteren Wirkstoff zusätzlich 0,5 bis 10 g/l nicht komplex gebundene Fluoridionen enthält.
4. Korrosionsschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteren Wirkstoff zusätzlich 1 bis 30 g/l eines Leitfähigkeitspigments enthält.
5. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Leitfähigkeitspigment ausgewählt ist aus Ruß, Graphit, Molybdänsulfid, dotiertem Bariumsulfat und Eisenphosphid.
6. Korrosionsschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteren Wirkstoff zusätzlich 0,5 bis 50 g/l Polyethylenwachs enthält.
7. Korrosionsschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteren Wirkstoff zusätzlich 15 bis 200 g/l

eines organischen Filmbildners enthält.

8. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner ausgewählt ist aus Epoxidharzen, Polyurethanharzen und Polymeren oder Copolymeren von Styrol, Butadien, Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure sowie Estern dieser Säuren.
9. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner ein Copolymer von Estern von Acrylsäure und Methacrylsäure mit Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt.
10. Korrosionsschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert im Bereich von 0,5 bis 2,5 aufweist.
11. Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von Oberflächen von verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder seinen Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen für eine Zeitdauer im Bereich von 1 bis 60 Sekunden mit einem Korrosionsschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in Kontakt bringt und anschließend mit oder ohne Zwischenspülung mit Wasser bei einer Substrattemperatur im Bereich von 50 bis 180 °C trocknet.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man auf der Oberfläche eine Trockenschichtauflage von 0,5 bis 5 g/m² erzeugt.